



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 199 14 571 C 2

51 Int. Cl.⁷:
H 01 M 8/02
H 01 M 8/10
C 08 F 2/46

21 Aktenzeichen: 199 14 571.7-45
22 Anmeldetag: 31. 3. 1999
43 Offenlegungstag: 4. 1. 2001
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 24. 10. 2002

DE 199 14 571 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Müller, Jörg, Prof. Dr.-Ing., 21244 Buchholz, DE;
Guth, Thomas, Dr., 65719 Hofheim, DE; Mex,
Laurent, Dipl.-Phys., 21271 Asendorf, DE

74 Vertreter:

Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189 Wiesbaden

72 Erfinder:

gleich Patentinhaber

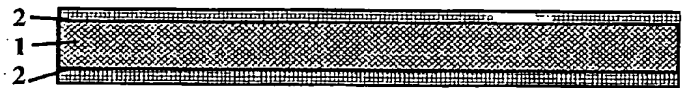
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 197 34 634 C1
DE 196 46 487 C2
DE 196 24 887 A1
DE 43 29 819 A1
US 57 50 013 A
WO 96 13 872 A1

HARTMANN, R.: "Plasmamodifizierung von
Kunststoff-
oberflächen" Techn. Rundschau 17 (1988), S. 20-23;
BRUNOLD, A. et al.: "Modifizierung von Polymeren
im Niederdruckplasma" (Teil 1) mo 51 (1997),
S. 37-42;
BRUNOLD, A. et al.: "Modifizierung von Polymeren
im Niederdruckplasma" (Teil 2) mo 51 (1997),
S. 81-84;

54 Verfahren zur Herstellung einer plasmapolymerisierten ionenleitenden Sperrschicht für
Polymer-Elektrolytmembranen

57 Verfahren zur Herstellung von thermisch, chemisch
und langzeitstabilen plasmapolymerisierten, ionenleiten-
den Diffusions-Sperrschichten für Methanol, Wasserstoff,
Sauerstoff, CO und/oder H₂O auf ionenleitenden Poly-
merelektrolytmembranen, dadurch gekennzeichnet, dass
diese aus
einer matrixbildenden Komponente und
einer ionenleitenden Gruppe mit Phosphonsäurealkenen
oder fluorierten Phosphonsäurealkenen als Vörläuferv-
bindungen
durch plasmaunterstützte Co-Polymerisation hergestellt
und auf eine oder beide Seiten der Originalmembran auf-
gebracht werden.



DE 199 14 571 C 2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren, die Durchlässigkeit von Brennstoffzellen mit Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM) gegenüber Brennstoffen, insbesondere Methanol, durch Beschichtung der Membranoberflächen mit hochvernetzten plasmapolymersierten ionenleitenden Schichten gegenüber dem Stand der Technik deutlich zu vermindern.

[0002] PEM-Brennstoffzellen werden üblicherweise aus einer Schichtung von Folien oder folienähnlichen Strukturen zusammengesetzt, die aus der ionenleitenden Polymerfolie, den mit Katalysatorschichten versehenen porösen Graphitelektroden sowie metallischen Folien, die i. a. die Kanäle für die Zufuhr und gleichmäßige Verteilung der Brennstoffe enthalten, bestehen (z. B. US 5.858.569).

[0003] Ein wesentliches Problem gegenwärtig verwendeter Membranen, die durch Polymerisation erzeugt werden, ist ihre relativ hohe Permeation für die Brennstoffe, z. B. Methanol, die zu einer erheblichen Verminderung des Zellenwirkungsgrades führt. Zwar wurden bereits Verfahren zur Nachbehandlung der Oberflächen solcher Membranen beispielsweise in einer Koronaentladung an Luft (z. B. US 4.439.292) oder unter unterschiedlichen Atmosphären im Plasma beschrieben (z. B. US 5.372.896), allerdings haben diese Verfahren den Nachteil, daß damit die ionenleitenden Eigenschaften der Membran am besonders kritischen Übergang zwischen Membran und den mit Katalysatormetallen versehenen porösen (Graphit-)Elektroden gestört werden und daraus i. a. erheblich erhöhte Zelleninnenwiderstände und damit Wirkungsgradminderungen resultieren.

[0004] Neben der Nachbehandlung der Membran werden auch Sperrschichten aus Palladium bzw. Palladium-Silberlegierungen verwendet (z. B. DE 196 46 487 C2 und DE 197 34 634 C1), welche nur für atomaren bzw. molekularen Wasserstoff durchlässig sind. Nachteilig wirkt sich bei deren Verwendung die Notwendigkeit einer weiteren Katalysatorschicht aus, wenn diese Sperrschichten an der dem Elektrolyten abgewandten Anodenseite angebracht sind. Es entstehen sich die Sperrschichten hingegen an oder in der Polymerelektrolytmembran, treten infolge von Volumenänderungen der Polymerelektrolytmembran bei der Aufnahme von Wasser erhebliche Spannungen in den Pd- bzw. Pd/Ag-Schichten auf, welche zur Rissbildung führen und die Sperrwirkung aufheben.

[0005] In der vorliegenden Erfindung werden diese Probleme dadurch gelöst, daß auf der ionenleitenden Polymermembran 1 gemäß Abb. 1 auf einer Seite oder beiderseits eine Beschichtung mit einer hochvernetzten ionenleitenden i. a. wenige 10 nm bis 100 nm dicken Schicht 2 in einem Plasmaprozeß durchgeführt wird. D. h. die Membran wird auf einer oder beiden Seiten durch eine ionenleitende Schicht mit verminderter Brennstoffdurchlässigkeit ergänzt.

[0006] Plasmapolymersierte ionenleitende Schichten sind bereits bekannt (z. B. DE 195 13 292 C1 und US 57 50 013 A), jedoch noch nicht als Sperrschichten eingesetzt worden. Diese Schichten werden aus verschiedenen Fluorkohlenstoffen in Verbindung mit Trifluormethansulfonsäure hergestellt. Bei der Verwendung von Trifluormethansulfonsäure kommt es im Plasma aufgrund der vergleichbaren Bindungsenergien zwischen der Kohlenstoff/Schwefel-Bindung und den Bindungen in der Sulfonsäure auch zur Fragmentierung der Sulfonsäure. Hierdurch entstehen entweder hochvernetzte Polymere mit sehr geringer Ionenleitfähigkeit oder Polymere mit hinreichender Ionenleitfähigkeit aber geringem Vernetzungsgrad und hohem Anteil nicht kovalent an das Polymergerüst gebundener Trifluormethansulfonsäure (siehe dazu: Ber. Bunsenges. Phys.

Chem., Bd 98 (1994), Seiten 631 bis 635). Letztere Schichten sind daher nicht langzeitstabil und aufgrund des geringen Vernetzungsgrades nicht als Sperrschichten verwendbar.

[0007] Die Abscheidung der ionenleitenden Sperrschicht erfolgt in der vorliegenden Erfindung in einem plasmaunterstützten Co-Polymerisationsprozeß mit einer matrix-bildenden Komponente, vorzugsweise Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen, und Monomeren zum Einbau einer ionenleitenden Gruppe, vorzugsweise Phosphonsäure-Alkene, wie Vinylphosphonsäure. Die in Phosphonsäure-Alkenen vorhandene C/C-Doppelbindung ermöglicht einen kovalenten Einbau der Phosphonsäure in das Polymergerüst ohne Fragmentierung der Phosphonsäuregruppen im Plasma. Die Sperrwirkung dieser Schichten ist unabhängig von der Zusammensetzung der Grundmembran, welches eine gezielte Optimierung der Sperrwirkung bei optimierten elektrischen und chemischen Gesamt-Eigenschaften des Membransystems ermöglicht. Die Abscheidung erfolgt vorteilhaft in einem Parallelplattenreaktor im stationären oder Durchlaufprozeß.

[0008] Aufgrund ihres i. a. hohen und einstellbaren Vernetzungsgrades haben solche plasmapolymersierten Schichten zudem die Eigenschaften einer höheren chemischen und thermischen Beständigkeit (siehe dazu z. B.: R. Hartmann: "Plasmodifizierung von Kunststoffoberflächen", Techn. Rundschau 17 (1988), Seiten 20-23; A. Brunold et al.: "Modifizierung von Polymeren im Niederdruckplasma", Teil 2, mo 51 (1997), Seiten 81-84), so daß insgesamt eine höhere Stabilität und Langzeitfestigkeit der darin eingeschlossenen, im Standardpolymerisations-Verfahren erzeugten Membran erreicht werden kann. Zusätzlich können gemäß Abb. 2 auf diese Schichten nachträglich ebenfalls vorzugsweise in einem Plasmaabscheideprozeß mit Katalysatormetallen dotierte poröse Graphitschichten 3 auf die plasmapolymersierte ionenleitende Schicht 2 aufgebracht werden, so daß dadurch eine komplette Schichtfolge einer Brennstoffzellenstruktur realisiert werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von thermisch, chemisch und langzeitstabilen plasmapolymersierten, ionenleitenden Diffusions-Sperrschichten für Methanol, Wasserstoff, Sauerstoff, CO und/oder H₂O auf ionenleitenden Polymerelektrolytmembranen, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus einer matrixbildenden Komponente und einer ionenleitenden Gruppe mit Phosphonsäurealkenen oder fluorierten Phosphonsäurealkenen als Vorläuferverbindungen durch plasmaunterstützte Co-Polymerisation hergestellt und auf eine oder beide Seiten der Originalmembran aufgebracht werden.
2. Verfahren zur Herstellung einer plasmapolymersierten ionenleitenden Sperrschicht für Polymer-Elektrolytmembranen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass als Vorläuferverbindungen für die matrixbildende Komponente Fluorethen oder Hexafluorpropylen eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Herstellung einer Diffusions-Sperrschicht für ionenleitende Polymerelektrolytmembranen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorläuferverbindungen für die ionenleitende Komponente Vinylphosphonsäure eingesetzt wird.
4. Verfahren zur Herstellung einer Diffusions-Sperrschicht für ionenleitende Polymerelektrolytmembranen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusions-Sperrschichten mit

einer Dicke von vorzugsweise 10–100 nm auf der ionenleitenden Polymerelektrolytmembran abgeschieden werden.

5. Verfahren zur Herstellung einer Diffusions-Sperrschicht für ionenleitende Polymerelektrolytmembranen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusions-Sperrschichten in einem Parallelplatten-Plasmareaktor auf der ionenleitenden Polymerelektrolytmembran abgeschieden werden.

6. Verfahren zur Herstellung einer Diffusions-Sperrschicht für ionenleitende Polymerelektrolytmembranen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusions-Sperrschicht auf der ionenleitenden Polymerelektrolytmembran stationär abgeschieden wird.

7. Verfahren zur Herstellung einer Diffusions-Sperrschicht für ionenleitende Polymerelektrolytmembranen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusions-Sperrschicht auf der ionenleitenden Polymerelektrolytmembran in einem Durchlaufprozeß abgeschieden wird.

8. Verfahren zur Herstellung einer Diffusions-Sperrschicht für ionenleitende Polymerelektrolytmembranen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Diffusions-Sperrschichten zusätzliche Schichten in Form von mit einem Katalysatormetall dotierten, porösen Graphitschichten aufgebracht werden.

9. Verfahren zur Herstellung einer Diffusions-Sperrschicht für ionenleitende Polymerelektrolytmembranen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass zur Abscheidung der zusätzlichen Schichten ein Plasmaabscheideprozeß eingesetzt wird.

10. Verwendung der in dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 auf ionenleitenden Polymerelektrolytmembranen abgeschiedenen Diffusions-Sperrschicht in Brennstoffzellen.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

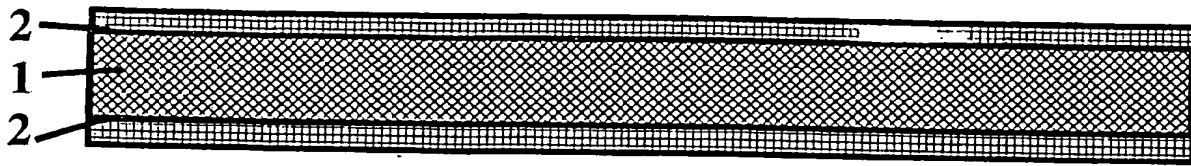


Abbildung 1

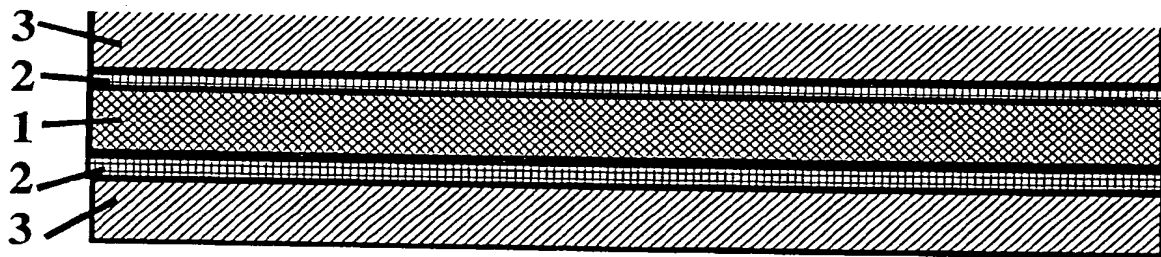


Abbildung 2